

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-279307

(43)Date of publication of application : 20.10.1998

(51)Int.Cl.

C01F 7/16
B01J 20/08
C01G 9/00
C01G 37/00
C01G 49/00
C01G 53/00
C05G 3/00

(21)Application number : 09-094485

(71)Applicant : CO-OP CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.03.1997

(72)Inventor : NARITA EIICHI
UMETSU YOSHIO

(54) COMPOSITE OF LAMINAR MULTIPLE HYDROXIDE AND SACCHARIDE, ITS PRODUCTION, AND RECOVERING MATERIAL FOR SACCHARIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a composite in which saccharides consisting of one or two or more kinds of monosaccharide, disaccharide and trisaccharide are incorporated between layers of a laminar multiple hydroxide and to provide a recovering material for saccharides.

SOLUTION: This composite is obtained by adding a pyrolytic matter obtained by heating the laminar multiple hydroxide and expressed by formula $M_2+1-xM_3+xO_1+x/2$ (in the formula, M_2+ is one or two or more kinds of bivalent metal selected among Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn, M_3+ is one or two or more kinds of trivalent metal selected among Al, Fe, Cr, Co and In. $0.1 \leq x < 0.4$) to aq. soln. of saccharides consisting of one or two or more kinds of monosaccharide, disaccharide and trisaccharide and allowing the mixture to react in a nitrogen atmosphere, and the composite is used as a recovering material for saccharide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-279307

(43)公開日 平成10年(1998)10月20日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 1 F 7/16

C 0 1 F 7/16

B 0 1 J 20/08

B 0 1 J 20/08

Z

C 0 1 G 9/00

C 0 1 G 9/00

B

37/00

37/00

49/00

49/00

A

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-94485

(22)出願日

平成9年(1997)3月31日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成8年10月2日
日本化学会東北支部発行の「化学系7学協会連合東北地
方大会プログラムおよび講演予稿集」に発表

(71)出願人 000105419

コープケミカル株式会社

東京都千代田区一番町23番地3

(72)発明者 成田 榮一

岩手県紫波郡矢巾町大字広宮沢第10地割字
関間515番地

(72)発明者 梅津 芳生

岩手県盛岡市箱清水一丁目37番19号

(54)【発明の名称】 層状複水酸化物と糖類の複合体及びその製造方法、並びに糖類の回収材

(57)【要約】

【課題】 層状複水酸化物の層間に、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類が取り込まれている複合体、及び該糖類の回収材を提供することを目的とする。

【解決手段】 層状複水酸化物を加熱して得られる式

(3) :

$$【化3】 M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x O_{1+x/2} \quad (3)$$

(式中、 M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる1種または2種以上の2価金属。

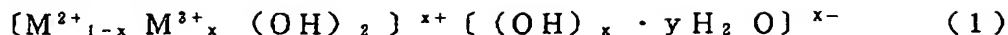
M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, Inから選ばれる1種または2種以上の3価金属。

0. 1 ≤ x ≤ 0. 4 を表す。) で示される熱分解物を、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類の水溶液に加え、窒素雰囲気下で反応させることにより目的の複合体が得られ、また、該固溶体は糖類の回収材として利用できる。

【特許請求の範囲】

【化1】

【請求項1】 式(1) :



基本層

中間層

(式中、 M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる1種または2種以上の2価金属。

M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, Inから選ばれる1種または2種以上の3価金属。

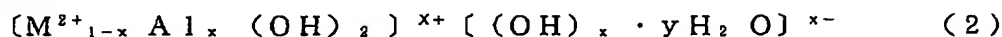
y : 0より大きい実数。

0. $1 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される層状複水酸化物の層間に、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類が取り込まれている複合体。

【請求項2】 式(2) :

【化2】



基本層

中間層

(式中、 M^{2+} : MgまたはZn。

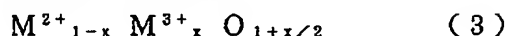
y : 0より大きい実数。

0. $2 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される層状複水酸化物の層間に、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類が取り込まれている請求項1の複合体。

【請求項3】 層状複水酸化物を加熱して得られる式(3) :

【化3】



(式中、 M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる1種または2種以上の2価金属。

M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, Inから選ばれる1種または2種以上の3価金属。

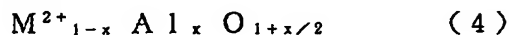
0. $1 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される熱分解物を、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類の水溶液に加え、窒素雰囲気下で反応させることを特徴とする請求項1記載の複合体の製造方法。

【請求項4】 層状複水酸化物を加熱して得られる式

(4) :

【化4】



(式中、 M^{2+} : MgまたはZn。

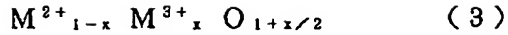
0. $2 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される熱分解物を、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種または2種以上よりなる糖類の水溶液に加え、窒素雰囲気下で反応させることを特徴とする請求項2記載の複合体の製造方法。

【請求項5】 層状複水酸化物を加熱して得られる式

(3) :

【化5】



(式中、 M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる1種または2種以上の2価金属。

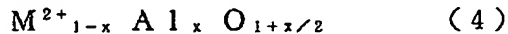
M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, Inから選ばれる1種または2種以上の3価金属。

0. $1 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される熱分解物を主成分とする、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類の回収材。

【請求項6】 熱分解物が層状複水酸化物を加熱して得られる式(4)：

【化6】



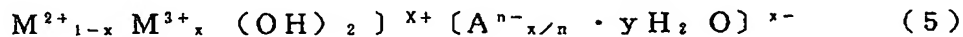
(式中、 M^{2+} : MgまたはZn。

0. $2 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される請求項5に記載の糖類の回収材。

【発明の詳細な説明】

【0001】



基本層

中間層

(式中、 M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn等の2価金属。

M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, In等の3価金属。

A^{n-} : OH^- , F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Fe

$(CN)^-$, CH_3COO^- , シュウ酸イオン、サリチル酸イ

オン等のn価のアニオン。

y: 0より大きい実数。

0. $1 \leq x < 0.4$ を表す。)

【0003】LDHはブルーサイト $[Mg(OH)_2]$ 類似のプラスに荷電した基本層と、アニオンと層間水からなるマイナスに荷電した中間層とからなる層状構造化合物であり、基本層は、 M^{3+} が M^{2+} を置換し、その置換量によって基本層の層電荷が決まる。この層電荷を中間層のアニオンが中和して、結晶全体では電荷がバランスしている。層間(本特許では中間層を層間ともいう。)のアニオンはイオン交換性であり、LDHでは、層電荷

【発明の属する技術分野】本発明は層状複水酸化物と糖類の複合体及びその製造方法、並びに糖類の回収材に関する。

【0002】

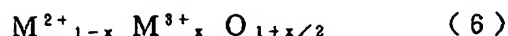
【従来の技術】ハイドロタルサイト $(Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O)$ 、及びMg-Alが他の2価-3価金属に置換し、 CO_3 が他の陰イオンに置換したハイドロタルサイトと同じ結晶構造を有する化合物は、天然にも産出するが、化学的にも容易に合成し得ることが知られている。ハイドロタルサイトを含むこれら一連の化合物を本特許では、層状複水酸化物(以下LDHと略称する。)と仮称する。これらの化合物はアニオン交換性を示すことから最近注目されている化合物であり、次の一般式(5)で表わされる。

【化7】

にもよるが、アニオン交換容量が約4meq/gと大きいことと、 CO_3^{2-} イオンに対する選択性が極めて大きいことが特徴である。

【0004】このLDHを加熱すると、層間水は約300℃迄にはほぼ完全に脱水し、300℃以上ではOH基の縮合脱水と CO_2 の脱離が起こり、約500~700℃で式(6)：

【化8】



(式中、 M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn等の2価金属。

M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, In等の3価金属。

0. $1 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される熱分解物が生成することが知られている。この熱分解物は水と反応して、元のLDH構造に戻るという特徴を有する。その際、純水の系では、層間陰イオンとして、OHを取り込み、陰イオンを共存させておけば、その陰イオンを層間に取り込む。

【0005】上記の熱分解物がLDHに戻る際の陰イオンの取り込みを利用して所望の陰イオンを層間に導入する手法は再構築法と呼ばれ、有害物質や産業廃液中の陰イオン性物質（例えば廃液中のアニオン染料）の除去、また逆にアニオン系染料を層間に取り込むことにより安定な着色物を得るといった用途も開発されつつある。

【0006】本発明は、従来より数多く行われている陰イオンのインターカレーションに関するものではなく、ゲスト物質として負電荷を持たない糖類に関するものである。先行技術として、上記の熱分解物の1種であるMg-Al系LDHの熱分解物を用いる再構築法による負電荷を持たないシクロデキストリン類のインターカレーションに関する研究が報告されており、また、ホストとしてモンモリロナイトや層状リン酸ジルコニウムを用いたシクロデキストリン類のインターカレーションについ

での報告もある。しかし、層状複水酸化物の層間に、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類が取り込まれている複合体及びその製造法、並びにそれらの技術を応用した糖類の回収材についての報告はない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、LDHと単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類の複合体及びその製造方法、並びに糖類の回収法を提供するものである。

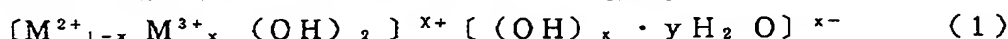
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等はLDHと糖類の複合体を得るために、鋭意研究を続けた結果、ある種のLDHを加熱して得られる(M^{2+} 、 M^{3+})Oタイプの熱分解物を用いると、再構築法でLDH構造を再生する際、負電荷を持たない糖類もLDH層間に取り込まれることが分かり、本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は以下の発明を包含する。

(1) 式(1):

【化9】



基本層

中間層

(式中、 M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる1種または2種以上の2価金属。

M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, Inから選ばれる1種または2種以上の3価金属。

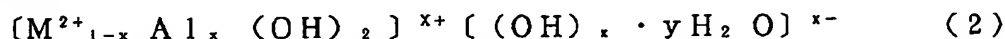
y: 0より大きい実数。

0. $1 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される層状複水酸化物の層間に、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類が取り込まれている複合体。

(2) 式(2):

【化10】



基本層

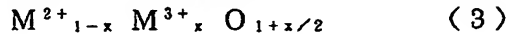
中間層

(式中、 M^{2+} : MgまたはZn。

y: 0より大きい実数。

0. $2 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される層状複水酸化物の層間に、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類が取り込まれている前記(1)に記載の複合体。



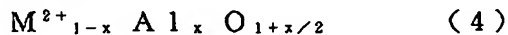
(式中、 M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる1種または2種以上の2価金属。

M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, Inから選ばれる1種または2種以上の3価金属。

0. $1 \leq x < 0.4$ を表す。)

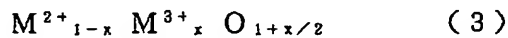
で示される熱分解物を、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類の水溶液に加え、窒素雰囲気下で反応させることを特徴とする前記(1)に記載の複合体の製造方法。

(4) 層状複水酸化物を加熱して得られる式(4):
【化12】



(式中、 M^{2+} : MgまたはZn。

0. $2 \leq x < 0.4$ を表す。)



(式中、 M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる1種または2種以上の等の2価金属。

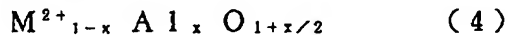
M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, Inから選ばれる1種または2種以上の3価金属。

0. $1 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される熱分解物を主成分とする、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類の回収材。

(6) 熱分解物が層状複水酸化物を加熱して得られる式(4):

【化14】



(式中、 M^{2+} : MgまたはZn。

0. $2 \leq x < 0.4$ を表す。)

(3) 層状複水酸化物を加熱して得られる式(3):
【化11】

で示される熱分解物を、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類の水溶液に加え、窒素雰囲気下で反応させることを特徴とする前記(2)に記載の複合体の製造方法。

(5) 層状複水酸化物を加熱して得られる式(3):
【化13】

で示される前記(5)に記載の糖類の回収材。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、前記したように、LDHの層間にある種の糖類が取り込まれている複合体とその製造法、並びにそれらの発明を応用した糖類の回収法に関するものである。本発明の出発原料として用いられるLDHは、一般式(7)で示される。

【化15】



基本層

中間層

(式中、 M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる1種または2種以上の2価金属。

M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, Inから選ばれる1種または2種以上の3価金属。

A^{n-} : OH^- , F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^- , シュウ酸イオン、サリチル酸イオン等のn価のアニオンで、これらの中で CO_3^{2-} が好ましい。

$$0.1 \leq x < 0.4$$

n: A (アニオン) の陰イオン価数

y: 0より大きい実数 を表す。)

【0011】より好ましい出発原料として用いられるL DHは、一般式(8)で示される。 【化16】



基本層

中間層

(式中、 M^{2+} : MgまたはZn

$$0.2 \leq x < 0.4$$

y: 0より大きい実数 を表す。)

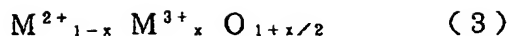
なお、一般式(8)で示される (CO_3) 形LDHを製造するには、例えば $MgCl_2$ (又は $ZnCl_2$)水溶液と $AlCl_3$ 水溶液の混合液(Mg (又はZn): Al=2~4:1, モル比)にAlの半分のモル数に相当する Na_2CO_3 水溶液を加え、場合によりHCl水溶液又はNaOH水溶液で液のpHを9~10程度に調整し、20~90℃程度に保ち、反応・熟成させた後、沈澱した生成物を分離・洗浄し、40~70℃で乾燥することにより得られる。

【0012】また、一般式(7)で示されるLDHを製造するには、Mg或いはAl塩以外に、他の2価及び3価の金属塩も原料の対象とし、上記とほぼ同様の方法で造られるが、 (CO_3) 形でないLDHを製造するには、脱炭酸水を使用したり、窒素雰囲気下で反応させる等反応中に CO_3 イオンが入らないようにする工夫が必

要である。なお、市販品(例えば、キョーワード500、キョーワード1000 協和化学工業(株)製)を利用してもよい。

【0013】次に、一般式(7)、(8)で示されるLDHを出発原料として本発明のLDHと糖類との複合体の製造法について述べるが、これに限定されるものではない。なお、本発明に係る研究の一環として、吸着法或いはイオン交換法で糖類との複合体が生成するかどうか調べるため、炭酸型LDH或いは塩化物型LDHを用い、それらを糖類溶液と作用させてみたが、LDHに取り込まれた糖類は微量であった。これより、実質的に糖類との複合体は生成しないものと判断される。本発明では、上記の一般式(7)または(8)で示されるLDHを用い、これを加熱して得られる式(3):

【化17】



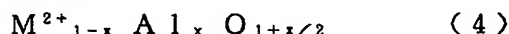
(式中、 M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる1種または2種以上の2価金属。

M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, Inから選ばれる1種または2種以上の3価金属。

0. $1 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される熱分解物(以下、「 (M^{2+}, M^{3+}) O熱分解物」と略称する。)或いは式(4):

【化18】



(式中、 M^{3+} : Mg, または Zn。

0. $2 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される熱分解物(以下、「 (M^{2+}, Al^{3+}) O熱分解物」と略称する。)を用い、再構築法でLDH構造を再生する際に負電荷を持たない糖類をLDH層間に取り込んで、糖類との複合体を生成する点に特徴がある。LDHから (M^{2+}, M^{3+}) O熱分解物或いは (M^{2+}, Al^{3+}) O熱分解物を得るための加熱温度は300~800℃、好ましくは500~700℃であり、加熱時間は1~10時間程度である。

【0014】加熱して得られた (M^{2+}, M^{3+}) O熱分解物或いは (M^{2+}, Al^{3+}) O熱分解物との複合体を生成する糖類は、本発明では単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる。単糖類としては、フルクトース、ガラクトース、マンノース、グルコースなどのヘキソースや、アラビノース、リボース、キシロースなどのペントース、二糖類としてはスクロース、マルト

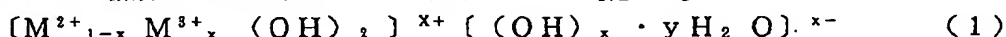
ス、ラクトースなど、三糖類としてはラフィノース、マルトリオース、メレチトースなどが例示されるが、これらに限定されるものではない。これらの糖類は1種でもまた2種以上の混合物でもよい。これらの糖類の中で、 (M^{2+}, M^{3+}) O熱分解物或いは (M^{2+}, Al^{3+}) O熱分解物に取り込まれる糖類の量が多い点から、単糖類が最も好ましい。

【0015】再構築法で (M^{2+}, M^{3+}) O熱分解物或いは (M^{2+}, Al^{3+}) O熱分解物と糖類を反応させて、複合体を生成するには、糖類水溶液に (M^{2+}, M^{3+}) O熱分解物或いは (M^{2+}, Al^{3+}) O熱分解物を添加し、窒素雰囲気下、室温程度の液温で反応させる。その後、固液分離・洗浄し、40~80℃で乾燥することにより得られる。窒素雰囲気下にする理由は、溶液中に CO_3^{2-} イオンが含まれないようにするためであり、他の方法でも同じ効果が得られれば窒素雰囲気下にこだわらない。

(M^{2+}, M^{3+}) O熱分解物或いは (M^{2+}, Al^{3+}) O熱分解物は再構築反応により、OHイオンと水分子を取り込んでLDH構造を再生するが、その際糖類も一緒に層間に取り込まれる点に本発明の特徴がある。

【0016】再生したLDHは水溶液中に CO_3^{2-} イオンが含まれない点から、式(1):

【化19】



基本層

中間層

(式中、 M^{3+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる1種または2種以上の2価金属。

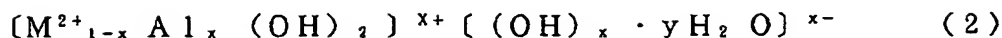
M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, Inから選ばれる1種または2種以上の3価金属。

y: 0より大きい実数。

0. $1 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される層状複水酸化物、或いは式(2):

【化20】



基本層

中間層

(式中、 M^{2+} : Mg または Zn。

y : 0 より大きい実数。

0. $2 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される層状複水酸化物になっていると判断される。

【0017】層間に取り込まれる糖類の量は糖類の種類とその水溶液濃度により異なる。例えば、フルクトースの場合、その取り込まれる量(吸着量 $m \text{ mol} / (M^{2+}, M^{3+}) \text{ O熱分解物}$ 或いは $(M^{2+}, Al^{3+}) \text{ O熱分解物}$ の量, g) は1~5程度である。一般的には、単糖類が最も取り込まれ易く、また、その取り込まれる量

$$X/M = K \cdot C^{1/n} \quad (9)$$

(式中、X : 吸着量 $m \text{ mol}$ M : $(M^{2+}, M^{3+}) \text{ O熱分解物}$ 或いは $(M^{2+}, Al^{3+}) \text{ O熱分解物}$ の量

, g

C : 平衡濃度 $m \text{ mol} / dm^3$ k : 定数 $m \text{ mol} / g$

n : 定数 を表す。)

で示されるフロイントリッヒ (Freundlich) の等温吸着式によく適合する。

【0018】上式において、テストの範囲では、 $n \geq 2$ となることから、 $(M^{2+}, M^{3+}) \text{ O熱分解物}$ 或いは $(M^{2+}, Al^{3+}) \text{ O熱分解物}$ は再構築法を利用することにより、糖類の回収材 (或いは吸着材) として優れていると判断できる。

【0019】再生したLDHと糖類との複合体について、粉末法によるX線回折スペクトルより底面間隔値 (d_{003}) を調べると、単糖類 (フルクトース、ガラクトース、マンノース、グルコース等) との複合体の場合は何れも7.6 Åであり、LDH基本層に対して水平方向に1分子層を形成して配位している場合の予想値と一致する。二糖類であるスクロースの場合は取り込まれる量が少ないため、水酸化物型の複合体が主となり、底面間隔値 (d_{003}) は7.6 Åになる。このように、糖類が取り込まれるのは、再生したLDHの層間 (中間層) であり、この理由として糖類のOH基がLDH基本層と水素結合を形成するためと考えられる。

【0020】反応生成物の乾燥品のFT-IRスペクトルより、その2925 cm^{-1} 付近のC-H伸縮振動、1200 cm^{-1} 付近のC-O伸縮、O-H面内変角振動、1095 cm^{-1} 付近のC-O-C伸縮振動の吸収ピークは糖に比べて4 cm^{-1} とわずかではあるが高波数側にシフトして

(吸着量 $m \text{ mol} / (M^{2+}, M^{3+}) \text{ O熱分解物}$ 或いは $(M^{2+}, Al^{3+}) \text{ O熱分解物}$ の量, g) は $(M^{2+}, M^{3+}) \text{ O熱分解物}$ 或いは $(M^{2+}, Al^{3+}) \text{ O熱分解物}$ と反応させる糖類水溶液濃度 ($m \text{ mol} / dm^3$) が高いほど多く、この両者の関係は式 (9) :

【化21】

いるのは、糖類とLDH基本層とが水素結合している結果と判断される。

【0021】単糖類で、分子量が同じで構造が似ているフルクトース、ガラクトース、マンノース、グルコースの間で取り込まれる量を比較すると、フルクトース>ガラクトース>マンノース>グルコースの順となり差がみられるが、この理由の1つとして、OH基はアキシアル位またはエクアトリアル位に配位するが、アキシアル位のOHはLDH基本層と水素結合を形成し易くなっており、アキシアル位のOH基の数 (α 形、 β 形) がフルクトース (3個、3個) (六員環の存続率80%)、ガラクトース (2個、1個)、マンノース (2個、1個)、グルコース (1個、0個) とこの順に減少しているためにそのような順になったものと判断される。なお、 $(M^{2+}, M^{3+}) \text{ O熱分解物}$ 或いは $(M^{2+}, Al^{3+}) \text{ O熱分解物}$ へ糖類が取り込まれる速度はかなり遅く、48時間程度では平衡に達する。二糖類であるスクロースは、分子の形状が折れ曲がっていることから、層間 (中間層) に取り込まれ難くなっていると判断される。これらの結果から、糖類の取り込まれる量は、分子の大きさや形状、或いはLDH基本層との水素結合を形成するOH基の位置や数によって大きく影響を受けると判断できる。

【0022】LDHへ取り込まれた糖類を放出 (デインターカレーション) するには、 CO_3^{2-} イオンを含む水

溶液（例えば Na_2CO_3 水溶液）と複合体を接することにより、 CO_3^{2-} イオンを層間（中間層）へ取り込むとともに糖類を水溶液側へ移行させることができる。糖類の水溶液への移行率はLDH中のMg（又はZn）/Al（モル比）や溶液中の CO_3^{2-} 濃度、反応温度等により異なり、 CO_3^{2-} 濃度、反応温度が高くなる程糖類の水溶液への移行率は高まるが、LDHと単糖類よりなる複合体1gを100～1000 mol/dm^3 の Na_2CO_3 水溶液（25～80℃）に添加して浸透すると糖類の20～60%が水溶液側へ移行する。この操作を数回くり返せば、糖類のほぼ100%近くが水溶液側へ移行する。

【0023】本発明の再構築法を用いて回収した糖類を再利用するには、このデインターカレーション反応を利用して水に溶出させ、水溶液にしてから再利用するのが好ましい。

【0024】糖類が取り除かれたLDHは層間の陰イオンが (OH^-) から (CO_3^{2-}) に交換しており、これを分離・洗浄し、加熱処理することにより出発原料のLDHになり、これを300～800℃に加熱処理することにより $(\text{M}^{2+}, \text{M}^{3+})$ O熱分解物或いは $(\text{M}^{2+}, \text{Al}^{3+})$ O熱分解物が得られ、くり返し使用することができる。

【0025】また、普通の水は CO_3^{2-} イオンを含んでおり、複合体をそこへ入れると、 CO_3^{2-} イオンが層間（中間層）に取り込まれるにつれ徐々に糖類が溶出するので、この反応を活用した用途開発も有望と考えられる。

【0026】

【実施例】以下に実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の主旨を逸脱しない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、合成用の原料は何れも試薬グレードのものを使用した。なお、Mg、ZnおよびAl等は原子吸光光度計で測定し、炭酸イオンは二酸化炭素分析装置で測定した。層間水量（中間層の水分量）は熱分析による重量減少曲線で180～220℃付近の変曲点迄の重量減少量より求めた。

【0027】（合成例1）LDHの合成1

1 mol/dm^3 塩酸を適量加えpH=10に調製した1 mol/dm^3 Na_2CO_3 水溶液350 cm^3 をビーカーに入れ、攪拌しながら40℃に保った。そこへ1 mol/dm^3 MgCl_2 水溶液400 cm^3 と1 mol/dm^3 AlCl_3 水溶液200 cm^3 の混合物を滴下した。この間、2 mol/dm^3 NaOH 水溶液を滴下し液のpHを10に保った。滴下終了後、40℃で1時間攪拌しながら熟成した。24時間静置後、デカンテーションで Cl^- イオンを除去し、更に1 mol/dm^3 Na_2CO_3 水溶液350 cm^3 を加え、5時間加熱還流することにより再び熟成をおこなった。加熱還流終了後、固体生成物を遠心分離し、十分水洗いした後、60℃で

24時間減圧乾燥した。得られた生成物は、式 $[\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2]^{0.33+}[(\text{CO}_3)_{0.165} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]^{0.33-}$ で示される層状複水酸化物（LDH）であった。

【0028】（合成例2）LDHの合成2

1 mol/dm^3 塩酸を適量加えpH=9に調製した1 mol/dm^3 Na_2CO_3 水溶液350 cm^3 をビーカーに入れ、攪拌しながら40℃に保った。そこへ1 mol/dm^3 ZnCl_2 水溶液400 cm^3 と1 mol/dm^3 AlCl_3 水溶液200 cm^3 の混合物を滴下した。この間、2 mol/dm^3 NaOH 水溶液を滴下し液のpHを9に保った。滴下終了後、40℃で1時間攪拌しながら熟成した。24時間静置後、デカンテーションで Cl^- イオンを除去し、更に1 mol/dm^3 Na_2CO_3 水溶液350 cm^3 を加え、5時間加熱還流することにより再び熟成をおこなった。加熱還流終了後、固体生成物を遠心分離し、十分水洗いした後、60℃で24時間減圧乾燥した。得られた生成物は、式 $[\text{Zn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2]^{0.33+}[(\text{CO}_3)_{0.165} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]^{0.33-}$ で示される層状複水酸化物（LDH）であった。

【0029】

【実施例1】 $(\text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+})$ O熱分解物の生成
合成例1で得られた層状複水酸化物（LDH）を電気炉で空気雰囲気中、500℃、2時間加熱処理することにより、 $\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{OH}_{1.165}$ で示される熱分解物を得た。

【0030】

【実施例2】 $(\text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+})$ O熱分解物の生成
合成例2で得られた層状複水酸化物（LDH）を電気炉で空気雰囲気中、500℃、2時間加熱処理することにより、 $\text{Zn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{O}_{1.165}$ で示される熱分解物を得た。

【0031】

【実施例3】 $(\text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+})$ O熱分解物と糖類との複合体の生成

実施例1で得られた熱分解物0.2gを一定濃度の糖類水溶液50 cm^3 に添加し、窒素雰囲気下で、25℃で48時間振とうした。糖類として、フルクトース、ガラクトース、マンノース、グルコース等の単糖類と二糖類のスクロースを用いた。反応後、固液分離し、固体生成物は60℃で24時間減圧乾燥し、糖類が層間（中間層）に取り込まれた本発明の複合体を得た。複合体に取り込まれた糖類の量（吸着量）は固液分離した際の上澄み液中の糖類をTOC計（全有機炭素分析計）によって分析し、反応前後の濃度差より求めた。水溶液中の糖類濃度、C（ mol/dm^3 ）と吸着量、X/M（ mol/熱分解物, g ）の関係を、図1に示した。糖の種類により吸着量は異なり、二糖類のスクロースは単糖類よりも吸着量ははるかに少ない。また、各々の糖では

水溶液中の濃度の増加とともに吸着量は直線的に増加しているのが分かる。図1に示された関係に基づいて、式

$$X/M = K \cdot C^{1/n} \quad (10)$$

(式中、X：吸着量 m mol

M：(Mg²⁺、Al³⁺) O熱分解物の量, g

C：平衡濃度 m mol/dm³

k：定数 m mol/g

n：定数 を表す。)

で示されるフロイントリッヒ (Freundlich) の等温吸着式を適応し、その定数 (k, n) を求め、表1に示した。

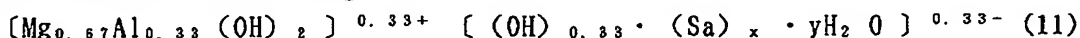
【0032】

【表1】

フロイントリッヒの等温吸着式の定数の値

糖 類	k	n
フルクトース	1.03	3.1
ガラクトース	0.82	4.1
マンノース	0.69	4.3
グルコース	0.53	3.9
スクロース	0.11	3.9

【0033】表1より、いずれの場合もn ≥ 2となることから、本発明の実施例1に示した (Mg²⁺、Al³⁺)



基本層

中間層

(式中、Sa：糖類、X：0より大きい実数、y：0より大きい実数。)

で示されるものと判断される。

【0036】

【実施例4】 LDHと糖類との複合体より糖類の溶出 - 1

一定濃度のNa₂CO₃水溶液50mlに、実施例3の固液分離後の乾燥前の複合体 (糖類の担持量0.1～0.8mmol相当量) を添加し、窒素雰囲気下、一定温度 (表2の反応温度) で48時間振とうした。反応

(10) :

【化22】

(10)

O熱分解物は再構築法を利用することにより、糖類の回収材 (或いは吸着材) として優れていると判断できる。

【0034】生成した本発明の複合体について、粉末法によるX線回析スペクトルより底面間隔値 (d₀₀₃) を調べると、フルクトース、ガラクトース、マンノース、グルコース等の単糖類が0.7～3.0 (mmol/熱分解物, g) 吸着した複合体の場合は何れも7.6 Åであり、また二糖類のスクロースが0.2～0.3 (mmol/熱分解物, g) 吸着した複合体の場合は取り込まれた量が少ないため、水酸化物型層状複水酸化物 (LDH) が主となり底面間隔値 (d₀₀₃) は7.6 Åとなった。これらの値は層間 (中間層) に糖類が取り込まれている結果と判断される。

【0035】生成した本発明の複合体は式 (11) :

【化23】

後、固液分離し、固体生成物は60℃で24時間減圧乾燥した。複合体より溶出した糖類の量 (吸着量) は固液分離した際の上澄み液中の糖類をTOC計 (全有機炭素分析計) によって分析した値から求め、反応前に複合体に含まれていた糖類の量との比較より溶出率をもとめ、その結果を表2に示した。

【0037】

【表2】

糖 類	反応温度 (℃)	Na ₂ CO ₃ 初濃度 (m mol/dm ³)	溶出率 (%)
フルクトース	25	500	43.0
ガラクトース	25	500	28.5
マンノース	25	500	28.3
グルコース	25	500	29.6
スクロース	25	500	35.0
フルクトース	40	500	43.3
フルクトース	60	500	49.1
フルクトース	80	500	51.0

固液分離した固体生成物は60℃で24時間減圧乾燥後、600℃で3時間加熱処理した。加熱処理後の生成物はいずれも、 $Mg_{0.67}Al_{0.33}O_{1.165}$ で示される熱分解物であった。

【0038】

【実施例5】 LDHと糖類との複合体より糖類の溶出-2

水道水50mlに、実施例3の固液分離後の乾燥前の複合体(糖類の担持量0.1~0.8mmol相当量)を添加し、大気にさらしながら室温でゆっくり振とうして、糖類を溶出させた。一定時間振とう後、固液分離し、複合体より溶出した糖類の量(吸着量)を固液分離した際の上澄み液中の糖類をTOC計(全有機炭素分析計)によって分析した値から求め、反応前に複合体に含まれていた糖類の量との比較より溶出率をもとめ、その結果を表3に示した。

【0039】

【表3】

糖 類	溶 出 率 (%)		
	1日後	3日後	7日後
フルクトース	4.7	5.5	8.4
ガラクトース	13.8	18.5	20.3
マンノース	10.4	13.2	15.9
グルコース	16.2	21.5	23.8
スクロース	14.3	14.9	16.3

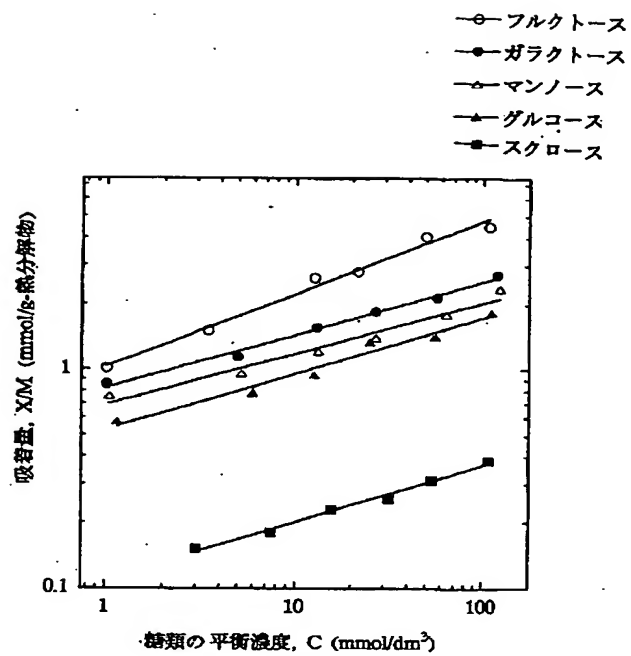
【0040】

【発明の効果】本発明の層状複水酸化物の層間に、糖類が取り込まれている複合体は、通常の CO_3^{2-} イオンを含む水に徐々に糖類を溶出すると考えられるため、徐放性植物栄養素としての用途が期待される。植物体の組織の1部を培養して得られる不定胚、不定芽、カルス、苗状原基等の活性植物組織を用いて、均一で優れた形質を有する植物体を得ることができるが、これらの活性植物組織を効率よく発芽、発根させて成長させるための栄養分の供給源として特に有望と考えられる。また、層状複水酸化物を加熱して得られる(M^{2+} 、 M^{3+})O熱分解物或いは(M^{2+} 、 Al^{3+})O熱分解物は、廃液よりの糖類の回収材として利用することができる。回収した糖類は炭酸イオンを含む溶液と接触することにより糖類を水中に溶出させることができ、糖類が取り除かれたLDHは層間の陰イオンが(OH^-)から(CO_3^{2-})に交換しており、これを分離・洗浄し、加熱処理することにより出発原料のLDHになり、これを300~800℃に加熱処理することにより(M^{2+} 、 M^{3+})O熱分解物或いは(M^{2+} 、 Al^{3+})O熱分解物が得られ、くり返し使用することができる点から、(M^{2+} 、 M^{3+})O熱分解物或いは(M^{2+} 、 Al^{3+})O熱分解物は糖類の回収材として極めて有利に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例3の水溶液中の糖類濃度、C(mmol/dm³)と吸着量、X/M(mmol/熱分解物、g)の関係を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 0 1 G 53/00

C 0 5 G 3/00

識別記号

1 0 3

F I

C 0 1 G 53/00

C 0 5 G 3/00

A

1 0 3